

15. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 8 5 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 1 3 8 5 0 ]

REC'D 10 JUN 2004

WIPO

PCT

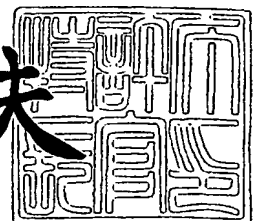
出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2037150037

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宇賀治 正弥

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 美濃 辰治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 柴野 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 伊藤 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質及びそれを含んだ全固体電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リン酸リチウムと遷移金属元素とを含むことを特徴とする固体電解質。

【請求項 2】 前記遷移金属元素が Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt および Au よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質。

【請求項 3】 前記遷移金属元素の含有率が、リン原子に対して 0.01～0.50 原子%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解質。

【請求項 4】 前記請求項 1 から 3 のいずれかに記載の固体電解質を含んでいることを特徴とする全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全固体電池、特に全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質、およびその電解質を含む全固体電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータおよび携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源として電池の需要は非常に大きくなってきている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつ大きいイオン化エネルギーを有することから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】

これらの用途に用いられる電池においては、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液などの問題を完全に解決することは難しい。さらに、リチウム二次電池に関しては、そのエネルギー密度が高いことから、電池に異常が生じた際

には電池が発熱する恐れもある。そのため、電解質が不燃性である必要が出てきている。

#### 【0004】

こうした問題を解決するものとして、液体の電解質に代えて固体電解質を用いる全固体電池が挙げられる。この電池の構成要素はすべて固体であるため、電池の信頼性が向上するだけでなく、電池をより小型化および薄型化することが可能となる。したがって、リチウム二次電池の場合でも、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

#### 【0005】

全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質としては、例えばハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。特に、特許文献1で報告されているオルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) に窒素Nを導入して得られる窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$  ( $x=2.8, 3z+2y=7.8$ )) は、酸化物系の材料にも関わらず、 $1\sim 2\times 10^{-6}\text{ S/cm}$  と非常に高いLiイオン伝導性を有する。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第5,597,660号

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記特許文献1記載の固体電解質である窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$ ) は、湿潤雰囲気下に放置しておくと、水分と反応して劣化し、イオン伝導性が著しく低下するという問題がある。この劣化は、リン原子(P)が+5価から還元され、窒化リン酸リチウムが分解することに由来していた。このような劣化はリン酸リチウムを固体電解質に用いた場合でも見られ、リン酸リチウムを骨格構造に持つ固体電解質材料においては本質的な問題である。このような劣化が起こると、全固体電池では内部インピーダンスが増加し、充放電レート特性が著しく損なわれてしまう。

#### 【0008】

そこで、本発明は、リン酸リチウムにおけるリン原子の還元をできるだけ抑制し、劣化しにくい固体電解質を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決すべく、本発明は、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含むことを特徴とする固体電解質を提供する。

#### 【0010】

前記遷移金属元素としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuよりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

#### 【0011】

前記遷移金属元素の含有率は、リン原子に対して0.01～0.50原子%であるのが好ましい。

#### 【0012】

また、前記固体電解質を含んでいることを特徴とする全固体電池を提供する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。

#### 【0014】

##### (実施の形態1)

本発明に係る固体電解質は、リン酸リチウム ( $\text{Li}_a\text{PO}_b$ ) と遷移金属元素Tから構成される。代表的なリン酸リチウムとしてはオルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) であるが、それ以外のリン酸リチウムを用いても構わない。このオルトリン酸リチウムの場合、本発明に係る固体電解質は、(化1) で表される。

#### 【0015】

##### 【化1】



#### 【0016】

(式中、 $a = 2.0 \sim 3.0$ 、 $b = 3.5 \sim 4.0$ 、 $c = 0.01 \sim 0.50$ )

## 【0017】

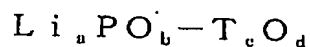
ここで、(化1)で表される固体電解質において、リチウム原子(Li)、リン原子(P)および酸素原子(O)の価数は、それぞれ+1価、+5価および-2価となる。遷移金属元素Tはリン酸リチウム中に金属の状態に取り込まれているため、0価とみなすことができる。

## 【0018】

本発明に係る固体電解質においては、遷移金属元素が遷移金属酸化物の状態に含まれていてもよい。上記のように、遷移金属元素が遷移金属酸化物として存在しているオルトリン酸リチウムの場合、本発明に係る固体電解質は、(化2)で表すことができる。

## 【0019】

## 【化2】



## 【0020】

(式中、 $a=2.0\sim 3.0$ 、 $b=3.5\sim 4.0$ 、 $c=0.01\sim 0.50$ 、 $d=0.005\sim 0.175$ )。

## 【0021】

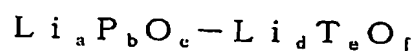
本発明に係る固体電解質においては、遷移金属元素がリチウム遷移金属酸化物の状態に含まれていてもよい。

## 【0022】

上記のように、遷移金属元素がリチウム遷移金属酸化物として存在しているオルトリン酸リチウムの場合、本発明に係る固体電解質は、(化3)で表すことができる。

## 【0023】

## 【化3】



## 【0024】

(式中、 $a=1.5\sim 2.97$ 、 $b=0.01\sim 0.5$ 、 $c=3.96\sim 2.0$

、 $d=0.01\sim2.5$ 、 $e=0.01\sim0.5$ 、 $f=0.04\sim2.0$ ）。

#### 【0025】

従来のように、リン酸リチウム単独からなる固体電解質を湿潤雰囲気下に放置しておくと、水分と容易に反応して劣化が生じてしまい、イオン伝導性が低下する。これはリン酸リチウムに含まれる一部のリン原子（P）が、リン酸リチウムの薄膜の作製中に+5価から還元されることに起因する。

#### 【0026】

これに対し、本発明に係る固体電解質は、遷移金属元素を含有させているため、湿潤雰囲気下に放置しておいても、リン原子（P）より高い還元性を有しかつ容易に価数が増加し得る遷移金属元素が優先的に還元される。これにより、リン酸リチウム中のリン原子を+5価の状態に保持させることができる。

#### 【0027】

リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む本発明に係る固体電解質は、従来のリン酸リチウムと同じように、真空装置を用いた薄膜作製方法によって作製することができる。もちろん、真空装置を用いた作製方法以外の方法を用いても構わない。

#### 【0028】

真空装置を用いる代表的な薄膜作製方法としては、例えばマグネトロンまたは高周波などの手段によりターゲットをアルゴン（Ar）、または酸素（O<sub>2</sub>）、またはアルゴンと酸素を組み合わせるスパッタリング法や、蒸着法が挙げられる。この蒸着法としては、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、イオンビームにより蒸着源を蒸着させるイオンビーム蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、およびレーザーにより蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。

#### 【0029】

ここで、本発明に係る固体電解質を作製するためには、ターゲットまたは蒸着源として、リン酸リチウム以外に、遷移金属元素を導入するためのターゲットまたは蒸着源を用いる必要がある。例えばスパッタリング法の場合では、リン酸リ



チウムターゲットと遷移金属元素ターゲットとを用いる。また、例えば抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法およびレーザーアブレーション法などの蒸着法の場合では、オルトリン酸リチウム蒸着源と遷移金属元素蒸着源とを用いる。

#### 【0030】

しかしながら、リン酸リチウムのターゲットまたは蒸着源に、所定の混合比で遷移金属元素を混ぜ合わせたターゲットまたは蒸着源を用いることも可能である。

#### 【0031】

さらに、蒸着法の場合、蒸着源にリン酸リチウムを用いる抵抗加熱蒸着法と、蒸着源に遷移金属元素を用いる電子ビーム蒸着法というように、異なる2種類の蒸着法を組み合わせることも可能である。

#### 【0032】

また、遷移金属元素Tをそのままターゲットまたは蒸着源として用いても構わないが、遷移金属元素ターゲットまたは蒸着源として、遷移金属酸化物あるいはリチウム遷移金属酸化物を用いることで、薄膜中に遷移金属元素Tを酸化物の状態で導入しても構わない。もちろん、リン酸リチウムのターゲットまたは蒸着源に、所定の混合比で遷移金属酸化物あるいはリチウム遷移金属酸化物を混ぜ合わせたターゲットまたは蒸着源を用いることも可能である。

#### 【0033】

ここでいう遷移金属元素Tとして代表的なものは、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、銀 (Ag)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、白金 (Pt)、および金 (Au) などが挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の遷移金属元素を用いることもできる。また、含有する遷移金属元素は1種類ではなく、2種類以上であっても構わない。

#### 【0034】

また、遷移金属元素 T が遷移金属酸化物の場合、代表的なものとしては酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{VO}_2$ )、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{Ni}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ )、酸化銅 ( $\text{CuO}$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ )、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ )、酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}_2$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_2$ )、酸化白金 ( $\text{PtO}$ 、 $\text{PtO}_2$ )、酸化金 ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) などが挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の遷移金属酸化物を用いることもできる。また、含有する遷移金属酸化物は 1 種類ではなく、2 種類以上であっても構わない。

#### 【0035】

さらに、遷移金属元素 T がリチウム遷移金属酸化物の場合、代表的なものとしてはチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{TiO}_4$ )、バナジン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{VO}_4$ )、クロム酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMnO}_4$ )、リチウム鉄酸化物 ( $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ )、コバルト酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{CoO}_4$ )、ジルコン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ )、ニオブ酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ )、モリブデン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ )、タンタル酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{TaO}_4$ )、タングステン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ) などが挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外のリチウム遷移金属酸化物を用いることもできる。また、含有するリチウム遷移金属酸化物は 1 種類ではなく、2 種類以上であっても構わない。

#### 【0036】

本発明に係る固体電解質における遷移金属元素 T の含有率としては、前記固体電解質を構成するリン酸リチウム中のリン原子 (P) に対して、0.01~0.50 原子%であることが望ましい。

#### 【0037】

これは、0.01 原子%未満の微少量の場合は、リン原子の還元を十分に抑制することができず、また、0.50 原子%を超える場合は、逆にリン酸リチウ

ムの骨格構造が壊れ、固体電解質のイオン伝導性が低下して電子伝導性が増加してしまう恐れがあるためである。もし、電子伝導性が増加した固体電解質を全固体電池の固体電解質層に用いた場合、当該固体電解質層が充電状態において自己放電してしまう傾向にあるという問題が発生する。

#### 【0038】

また、本発明に係る固体電解質は薄膜状であるのが好ましく、膜厚は適宜制御することができるが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

#### 【0039】

また、本発明に係る固体電解質を含む全固体電池として、代表的な全固体薄膜リチウム二次電池の構成を図1に示す。この電池は、基板11上に第1集電体12、第1電極13、固体電解質14、第2電極15、第2集電体16を備える。なお、ここでは第1電極が正極層、第2電極は負極層とするが、第1電極が負極層で、第2電極が正極層であっても構わない。

#### 【0040】

この電池は、真空装置を用いた薄膜作製方法により、基板11上から第1集電体12、第1電極13、固体電解質14、第2電極15、第2集電体16の順序で積層したものである。もちろん、真空装置を用いた薄膜作製方法以外の方法でも構わない。さらに、第2集電体16の上に電池の保護層として樹脂やアルミラミネートフィルムを用いることは有効である。

#### 【0041】

基板11としては、アルミナ、ガラスおよびポリイミドフィルム等の電気絶縁性基板、シリコン等の半導体基板、アルミニウムや銅等の導電性基板などを用いることができる。ここで、基板の表面の表面粗さは小さい方が良いため、鏡面板などを用いることが有用である。

#### 【0042】

基板11上にまず始めに作製する第1集電体12としては、白金、白金/パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム-錫酸化膜）など電子伝導性のある材料を用いる。集電体としては電子伝導性があり、なお且つ第1電極と反応しない材料なら前記の材料以外でも構わない。この第1集電体の作製方

法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、あるいは電子ビーム蒸着法などが挙げられる。ただし、基板 11 にアルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性を有するものを用いた場合は、第 1 集電体 12 はあえて必要としない。

#### 【0043】

第 1 電極 13 である正極層は、リチウム二次電池の正極活物質材料として用いられる材料であれば限定されない。特に現在、リチウム二次電池の正極に用いられるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、または遷移金属酸化物である酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、そして硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ ) などを用いることが好ましい。この正極の作製方法としては、スパッタリング法や、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを用いることができる。

#### 【0044】

固体電解質 14 には上述のようにリン酸リチウム ( $\text{Li}_a\text{P O}_b$ ) と遷移金属元素 T から構成される固体電解質を用いる。

#### 【0045】

第 2 電極 15 である負極層は、リチウム二次電池の負極活物質材料として用いられる材料であれば限定されない。特に現在、リチウム二次電池の負極に用いられるグラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料 (C) を始め、スズ合金 (Sn)、リチウムコバルト窒化物 ( $\text{LiCoN}$ )、リチウム金属 (Li) またはリチウム合金 (例えば、 $\text{LiAl}$ ) などを用いることが好ましい。この負極の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法あるいはレーザーアブレーション法などを用いることができる。

#### 【0046】

第 2 集電体 16 としては、第 1 集電体 12 と同じように白金、白金/パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO、炭素材料など電子伝導性のある材料を用いる。集電体としては電子伝導性があり、なお且つ固体電解質 14、あるいは第 2 電極 15 と反応しない材料なら前記の材料以外でも構わない。また、この第

2集電体16の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、あるいは電子ビーム蒸着法などを用いることができる。

【0047】

また、このような全固体電池を複数個積層することも可能である。

【0048】

また、本発明に係る固体電解質を含む全固体電池として、代表的な全固体薄膜リチウム二次電池の構成を示したが、この全固体薄膜リチウム二次電池のみに限定されるものではない。

【0049】

【実施例】

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0050】

(実施例1～17および比較例1)

本発明に係る固体電解質における遷移金属元素の影響を評価するため、以下に説明するように、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む固体電解質薄膜 ( $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.9-\text{T}0.2}$ ) を作製した。また、得られた固体電解質薄膜を固体電解質層として含む試験セルを作製した。

【0051】

図2に、本実施例において作製した試験セルの概略断面図を示した。図2に示すように、実験セルは、シリコン基板21、白金集電体層22、固体電解質層23、および白金集電体層24で構成した。

【0052】

まず、第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面酸化された鏡面のシリコン基板21の所定の位置に、窓(20mm×10mm)を有するメタルマスクを被せ、rfマグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を成膜し、膜厚0.5μmの白金集電体層22を形成した。

【0053】

第2工程として、メタルマスクの寸法を15mm×15mmに変更し、白金集

電体層 22 上に、2 時間の rf マグネトロンスパッタ法でリン酸リチウム薄膜を形成し、膜厚  $1.0 \mu\text{m}$  の固体電解質層 23 を作製した。

#### 【0054】

このとき、ターゲットのリン酸リチウムとしてオルトリン酸リチウムと（表 1）に示す遷移金属元素 T の 2 種類を用い、スパッタガスとしてはアルゴン（Ar）を使用した。

#### 【0055】

【表 1】

	遷移金属元素
実施例 1	Ti
実施例 2	V
実施例 3	Cr
実施例 4	Mn
実施例 5	Fe
実施例 6	Co
実施例 7	Ni
実施例 8	Cu
実施例 9	Zr
実施例 10	Nb
実施例 11	Mo
実施例 12	Ru
実施例 13	Ag
実施例 14	Ta
実施例 15	W
実施例 16	Pt
実施例 17	Au
比較例 1	なし

#### 【0056】

rf マグネトロンスパッタ法の条件は、チャンバー内圧  $2.7 \text{ Pa}$ 、ガス導入量  $10 \text{ sccm}$ 、およびオルトリン酸リチウムのターゲットのパワー  $200 \text{ W}$  とした。リン原子に対する遷移金属元素の含有率が  $0.20$  原子%となるように、遷移金属元素 T のターゲットの rf パワーを制御した。ここで、遷移金属元素 T

を用いない場合を比較例 1 とした。

【0057】

その後、第 3 工程として、固体電解質層 23 の上に、当該固体電解質層 23 からみ出さないように 10 mm×10 mm の窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を成膜し、膜厚 0.5  $\mu$ m の白金集電体層 24 を形成した。

【0058】

以上の方法で作製した試験セルに対して、2 週間の保存試験を行った。試験では、試験セルを、相対湿度が 50 % である部屋に設置した 20  $^{\circ}$ C の恒温槽の中に保存した。

【0059】

耐水性向上を評価するために、試験セルについて、作製直後および 2 週間保存後に、交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定は、平衡電圧をゼロとし、 $\pm 10$  mV の振幅、および 10<sup>5</sup> Hz から 0.1 Hz までの周波数領域を用いて行い、その結果からイオン伝導度を決定した。結果を（表 2）に示した。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のインピーダンスを 100 とし、これに対する指数として示した。

【0060】

【表 2】

	作製直後	2週間保存後
実施例 1	100.00	73.61
実施例 2	100.00	72.54
実施例 3	100.00	75.00
実施例 4	100.00	72.16
実施例 5	100.00	73.13
実施例 6	100.00	76.50
実施例 7	100.00	75.43
実施例 8	100.00	76.19
実施例 9	100.00	76.43
実施例 10	100.00	72.86
実施例 11	100.00	77.11
実施例 12	100.00	73.25
実施例 13	100.00	73.06
実施例 14	100.00	71.94
実施例 15	100.00	78.60
実施例 16	100.00	75.98
実施例 17	100.00	76.97
比較例 1	100.00	15.00

## 【0061】

(表 2) に示す結果より、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む本発明に係る固体電解質においては、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質においては、保存により大きくイオン伝導性が低下している。

## 【0062】

以上より、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む本発明に係る固体電解質を用いると、湿潤雰囲気において有効であることがわかる。

## 【0063】

(実施例 18～26)

本実施例においては、遷移金属元素としてタングステン (W) を用い、リン原子 (P) に対するタングステンの含有率を (表 3) に示す値に変化させた他は、



実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、その評価を行った。

【0064】

【表 3】

	リン原子に対する タングステンの含有率
実施例 18	0
実施例 19	0. 005
実施例 20	0. 01
実施例 21	0. 05
実施例 22	0. 10
実施例 23	0. 20
実施例 24	0. 50
実施例 25	0. 52
実施例 26	0. 60

【0065】

交流インピーダンス測定は、実施例 1 と同様に試験セルの作製直後および 2 週間保存後に行った。また、電子伝導度を調べるため、作製直後の試験セルに、平衡電圧から +1. 0 V の電圧を印加し、1 時間後に流れる電流を測定した。(表 4) には、イオン伝導度に対する電子伝導度の割合である電子伝導度比率を示した。交流インピーダンス測定の結果を(表 5) に示した。

【0066】

【表 4】

	電子伝導度比率
実施例 18	5.58E-07
実施例 19	5.81E-07
実施例 20	6.21E-07
実施例 21	6.11E-07
実施例 22	6.22E-07
実施例 23	6.19E-07
実施例 24	8.31E-07
実施例 25	2.95E-06
実施例 26	4.76E-03

【0067】

【表 5】

	作製直後	2週間保存後
実施例 18	100.00	14.88
実施例 19	100.00	29.30
実施例 20	100.00	73.83
実施例 21	100.00	75.93
実施例 22	100.00	76.04
実施例 23	100.00	78.60
実施例 24	100.00	75.35
実施例 25	100.00	73.36
実施例 26	100.00	69.05

【0068】

(表 5) に示す結果より、遷移金属元素の含有率が 0.01 原子% 以上の場合、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素の含有率が 0.005 原子% の場合は、保存により大きくイオン伝導性が低下している。また、(表 4) より遷移金属元素の含有率が 0.50 原子% 以下の場合、電子伝導度比率が非常に低いが、0.50 原子% より大きくなると電子伝導度比率が高くなっている。

【0069】

以上より、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む本発明に係る固体電解質において、遷移金属元素のリン原子に対する含有率が0.01～0.50原子%であるとよいことがわかる。

## 【0070】

(実施例27～40および比較例2)

本実施例においては、遷移金属元素として(表6)に示す遷移金属酸化物( $T_cO_d$ )のターゲットを用いた他は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、その評価を行った。ここで、遷移金属酸化物を用いない場合を比較例2とした。

## 【0071】

【表6】

	遷移金属酸化物 $T_cO_d$
実施例27	$TiO_2$
実施例28	$V_2O_5$
実施例29	$Cr_2O_3$
実施例30	$MnO_2$
実施例31	$Fe_3O_4$
実施例32	$Co_3O_4$
実施例33	$NiO$
実施例34	$CuO$
実施例35	$ZrO_2$
実施例36	$Nb_2O_5$
実施例37	$MoO_3$
実施例38	$Ag_2O$
実施例39	$Ta_2O_5$
実施例40	$WO_3$
比較例2	なし

## 【0072】

交流インピーダンス測定は、実施例1と同様に試験セルの作製直後および2週間保存後に行った。結果を（表7）に示した。

## 【0073】

【表7】

	作製直後	2週間保存後
実施例27	100.00	76.39
実施例28	100.00	73.94
実施例29	100.00	76.61
実施例30	100.00	72.73
実施例31	100.00	74.38
実施例32	100.00	77.60
実施例33	100.00	76.57
実施例34	100.00	77.25
実施例35	100.00	78.34
実施例36	100.00	75.00
実施例37	100.00	78.61
実施例38	100.00	74.09
実施例39	100.00	75.54
実施例40	100.00	80.47
比較例2	100.00	15.00

## 【0074】

（表7）に示す結果より、リン酸リチウムと遷移金属酸化物とを含む本発明に係る固体電解質においては、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質においては、保存により大きくイオン伝導性が低下している。

## 【0075】

以上より、リン酸リチウムと遷移金属元素として遷移金属酸化物とを含む本発明に係る固体電解質を用いると、湿潤雰囲気において有効であることがわかる。

## 【0076】

（実施例41～49および比較例3）

本実施例においては、遷移金属元素として（表 8）に示すリチウム遷移金属酸化物（ $\text{Li}_d\text{TeO}_f$ ）のターゲットを用い、（表 9）に示す  $\text{Li}_a\text{PbO}_c\text{-Li}_d\text{TeO}_f$  固体電解質薄膜を作製した。その他は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、その評価を行った。ここで、リチウム遷移金属酸化物を用いない場合を比較例 3 とした。

【0077】

【表 8】

	リチウム遷移金属酸化物 $\text{Li}_d\text{TeO}_f$
実施例 41	$\text{Li}_4\text{TiO}_4$
実施例 42	$\text{Li}_3\text{VO}_4$
実施例 43	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$
実施例 44	$\text{LiMnO}_4$
実施例 45	$\text{Li}_4\text{ZrO}_4$
実施例 46	$\text{Li}_3\text{NbO}_4$
実施例 47	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$
実施例 48	$\text{Li}_3\text{TaO}_4$
実施例 49	$\text{Li}_2\text{WO}_4$
比較例 3	なし

【0078】

【表 9】

	固体電解質薄膜 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c-\text{Li}_d\text{T}_e\text{O}_f$
実施例 41	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 42	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.6}\text{V}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 43	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 44	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 45	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 46	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 47	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.4}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 48	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.6}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
実施例 49	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{O}_{3.2}-\text{Li}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{O}_{0.8}$
比較例 3	$\text{Li}_3\text{PO}_4$

【0079】

交流インピーダンス測定は、実施例 1 と同様に試験セルの作製直後および 2 週間保存後に行った。結果を（表 10）に示した。

【0080】

【表10】

	作製直後	2週間保存後
実施例41	100.00	75.69
実施例42	100.00	73.24
実施例43	100.00	75.40
実施例44	100.00	71.59
実施例45	100.00	77.71
実施例46	100.00	74.64
実施例47	100.00	79.60
実施例48	100.00	74.82
実施例49	100.00	79.77
比較例3	100.00	15.00

## 【0081】

(表10)に示す結果より、リン酸リチウムとリチウム遷移金属酸化物とを含む本発明に係る固体電解質においては、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質においては、保存により大きくイオン伝導性が低下している。

## 【0082】

以上より、リン酸リチウムと遷移金属元素としてリチウム遷移金属酸化物とを含む本発明に係る固体電解質を用いると、湿潤雰囲気において有効であることがわかる。

## 【0083】

(実施例50および比較例4)

本実施例においては、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む固体電解質を用いた全固体電池を評価するため、以下に説明する試験電池を作製した。

## 【0084】

本実施例の全固体電池の構成は図1と同じである。ここで、基板11はシリコン基板、第1集電体12は集電体層、第1電極13は正極層、固体電解質14はリン酸リチウムと遷移金属を含有した固体電解質層、第2電極15は負極層、第2集電体16は集電体層である。

## 【0085】

次に、その作製手順を図1とともに説明する。

## 【0086】

第1工程として、表面粗さが30nm以下である表面酸化された鏡面シリコン基板11上に、必要部に窓(20mm×12mm)の開いたメタルマスクを被せた後、rfマグネトロンスパッタ法で白金薄膜を形成し膜厚0.5μmの第1集電体層12を形成した。

## 【0087】

第2工程として、メタルマスクを10mm×10mmに変更し、第1集電体層12上に2時間のrfマグネトロンスパッタ法でコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)薄膜を形成し、膜厚1μmの正極層13を作製した。このとき、スパッタガスとしてはアルゴンと酸素を使用し、チャンバー内圧2.7Pa、ガス導入量はそれぞれ7.5sccm、2.5sccm、コバルト酸リチウムのターゲットのパワーは200Wとした。

## 【0088】

次に、第3工程として、メタルマスクを15mm×15mmに変更し、正極層13上に2時間のrfマグネトロンスパッタ法でリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)薄膜を形成し、膜厚1μmの固体電解質層14を作製した。

## 【0089】

このとき、ターゲットのリン酸リチウムとしてオルトリン酸リチウムと遷移金属元素としてタングステン(W)の2種類を用い、スパッタガスとしてはアルゴン(Ar)を使用した。rfマグネトロンスパッタ法の条件は、チャンバー内圧2.7Pa、ガス導入量10sccm、およびオルトリン酸リチウムのターゲットのパワー200Wとした。リン原子に対するタングステンの含有率が0.20原子%となるように、タングステンのターゲットのrfパワーを制御した。ここで、タングステンを用いない場合を比較例4とした。

## 【0090】

第4工程として、メタルマスクを10mm×10mmに変更し、固体電解質層14上に抵抗加熱蒸着法でリチウム金属薄膜を形成し、膜厚0.5μmの負極層



15を作製した。

#### 【0091】

その後、第5工程として、メタルマスクを20mm×12mmに変更し、第1集電体層12と接触せず、負極層15を完全に覆うように負極層上にrfマグネトロンスパッタ法で銅薄膜を形成し、膜厚1.0 $\mu$ mの第2集電体層16を作製した。

#### 【0092】

以上の方法で作製した試験電池に対して、2週間の保存試験を行った。試験では、試験電池を、相対湿度が50%である部屋に設置した20℃の恒温槽の中に保存した。

#### 【0093】

耐水性向上を評価するために、試験電池について、作製直後および2週間保存後に、交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定は、平衡電圧をゼロとし、±10mVの振幅、および10<sup>5</sup>Hzから0.1Hzまでの周波数領域を用いて行い、その結果から試験電池の内部インピーダンスを決定した。結果を(表11)に示した。なお、内部インピーダンスは、試験電池作製直後のインピーダンスを100とし、これに対する指数として示した。

#### 【0094】

【表11】

	作製直後	2週間保存後
実施例50	100.00	127.31
比較例4	100.00	666.95

#### 【0095】

(表11)に示す結果より、リン酸リチウムと遷移金属酸化物とを含む本発明に係る固体電解質を用いた試験電池においては、保存による内部インピーダンスの大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質を用いた試験電池においては、保存により固体電解質が劣化したため、内部インピーダンスが大きくなっている。

#### 【0096】

以上より、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む本発明に係る固体電解質を用いた全固体電池が湿潤雰囲気下において有効であることがわかる。

【0097】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む固体電解質、およびこの固体電解質を含む全固体電池は、湿潤雰囲気下で電気化学的な特性劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の試験電池の概略断面図

【図2】

本発明の実施例において作製した試験セルの概略断面図

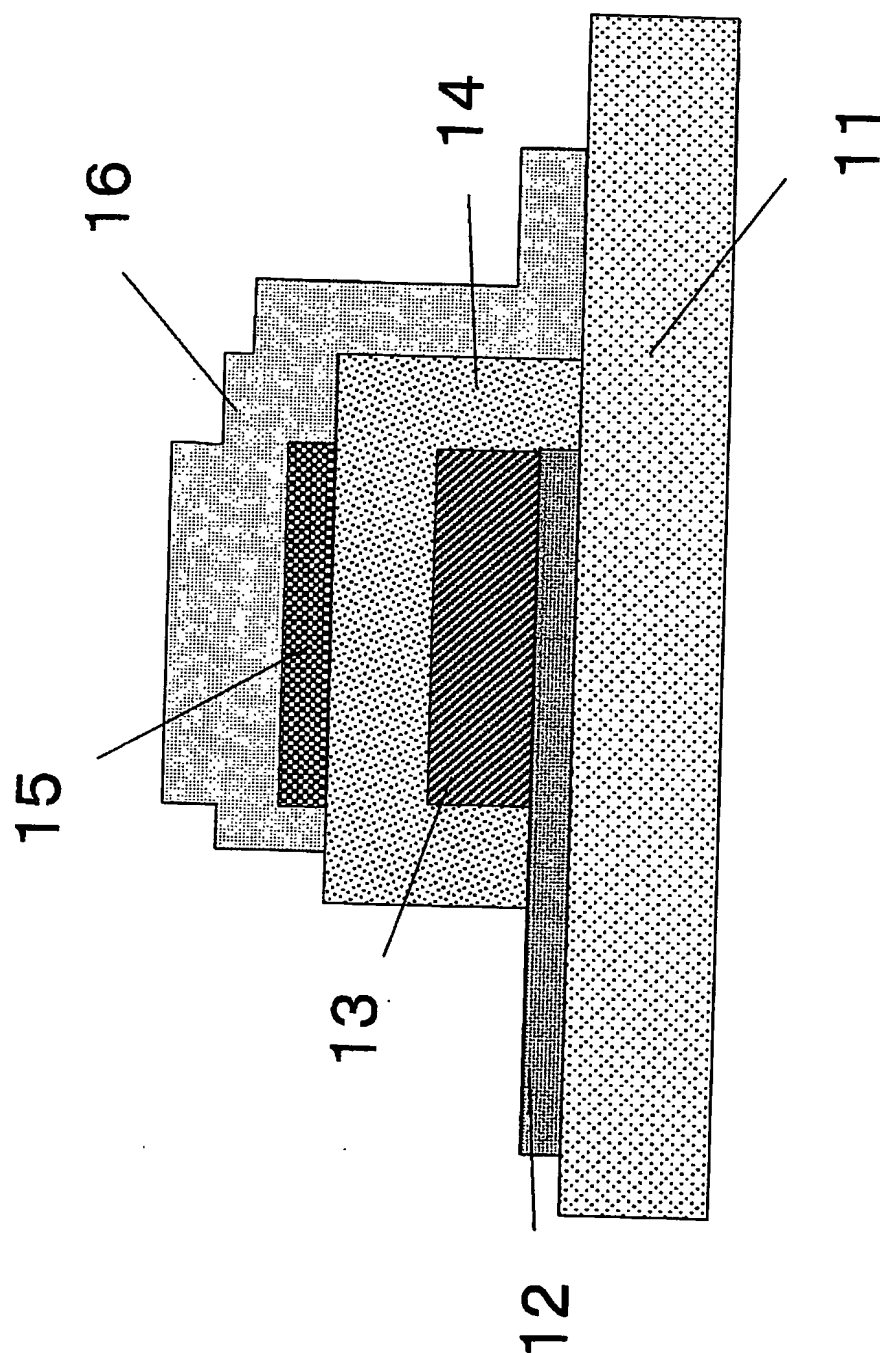
【符号の説明】

- 11 基板
- 12 第1集電体
- 13 第1電極
- 14 固体電解質
- 15 第2電極
- 16 第2集電体
- 21 シリコン基板
- 22 白金集電体層
- 23 固体電解質層
- 24 白金集電体層

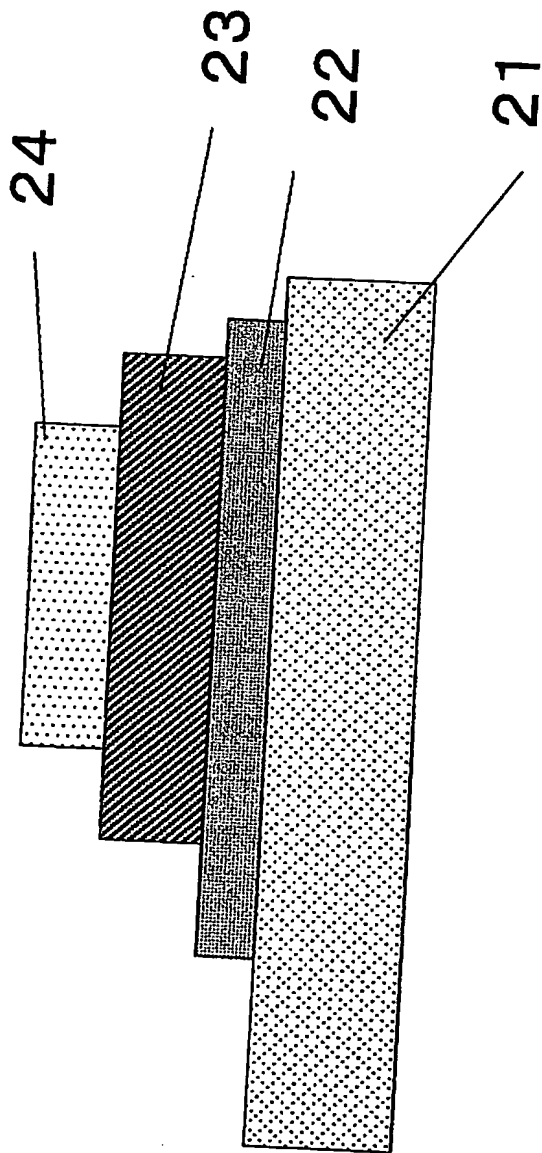
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リン酸リチウムからなる固体電解質を用いる全固体電池において、リン原子の還元により内部インピーダンスが増加し、充放電レート特性が著しく損なわれる。

【解決手段】 リン酸リチウムと遷移金属元素とを含む固体電解質を用いる。

【選択図】 なし

特願 2003-113850

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1990年 8月28日  
新規登録  
大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社